

⑫ 公開特許公報(A)

平3-59303

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)3月14日

F 23 C 11/00
B 01 D 53/34
F 23 C 11/003 0 7
1 3 2 Z
3 1 76478-3K
8616-4D
6478-3K※

審査請求 有 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 炉内同時脱硫脱硝方法

⑯ 特 願 平1-197376

⑰ 出 願 平1(1989)7月28日

⑱ 発明者 三 浦 祥 正 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目6番14号 日立造船株式会社内
 ⑱ 発明者 荻 野 悦 生 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目6番14号 日立造船株式会社内
 ⑱ 発明者 伊 藤 道 雄 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目6番14号 日立造船株式会社内
 ⑱ 発明者 石 田 美 智 男 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目6番14号 日立造船株式会社内
 ⑲ 出 願 人 日立造船株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目6番14号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 岸本 瑛之助 外3名
 最終頁に続く

明 細 書(2)

1. 発明の名称

炉内同時脱硫脱硝方法

2. 特許請求の範囲

火炉内の1200℃以下900℃以上の温度領域に粉状またはスラリー状のCa系脱硫剤を投入して、炉内直接脱硫反応を行なわせ、排ガスから廃脱硫剤を含むフライアッシュを捕集し、この捕集アッシュに酸を添加することによって、廃脱硫剤中のCaOまたはCaCO₃の少なくとも一部の中和反応を経て、廃脱硫剤を活性化させ、得られた活性化廃脱硫剤含有フライアッシュにアンモニアまたは尿素ないしその化合物を添加し、こうして処理したフライアッシュを火炉または煙道内の1000℃以下500℃以上の温度領域へ再投入して、脱硫脱硝反応を行なわせることを特徴とする炉内同時脱硫脱硝方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、各種のボイラ、各種加熱炉さらには、ごみ焼成炉などから排出される燃焼排ガス中の硫黄酸化物(SO_x)と窒素酸化物(NO_x)を同時に乾式法によって除去する炉内同時脱硫脱硝方法に関する。

[従来技術およびその問題点]

現在採用されている一般的な脱硫・脱硝の方法は、脱硝については還元剤としてアンモニアを使用し触媒の存在下にNO_xの選択接触還元を行なう方式が主流であり、また脱硫については湿式石灰石こう法のような湿式法が採用されている。

しかしこれらの方式ではイニシャルコストおよびランニングコストが高くつくため、より安価に実施できる方式が望まれている。

本発明は、このような要望にこたえるべく達成せられたもので、低コストで実施でき、しかも優れた脱硫脱硝性能を発揮することができる炉内同時脱硫脱硝方法を提供することを目的とする。

〔問題点の解決手段〕

本発明は、上記目的達成のために、火炉内の1200℃以下900℃以上の温度領域に粉状またはスラリー状のCa系脱硫剤を投入して、炉内直接脱硫反応を行なわせ、排ガスから廃脱硫剤を含むフライアッシュを捕集し、この捕集アッシュに酸を添加することによって、廃脱硫剤中のCaOまたはCaCO₃の少なくとも一部の中和反応を経て、廃脱硫剤を活性化させ、得られた活性化廃脱硫剤含有フライアッシュにアンモニアまたは尿素ないしその化合物を添加し、こうして処理したフライアッシュを火炉または煙道内の1000℃以下500℃以上の温度領域へ再投入して、脱硫脱硝反応を行なわせることを特徴とする。

本発明の方法において酸としては、塩酸、硝酸などの液状無機酸；塩化水素、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素などの無機物質から生じる酸性ガス；酢酸、蔞酸などの液状有機酸；ギ酸などのガス状有機酸が単独または組合せて適宜選択

気反応であり、粉体の表面積が反応支配ベースであるので、表面積の大きい粉体、すなわち粒子径の小さな吸収剤を使用する、などの手段が考えられる。

最近の米国EPAの報告では、炉内脱硫法の性能について、投入したCaの量(モル/時)と炉内で発生したSO₂のガス量(モル/時)との比をCa/Sモル当量比(以下Ca/Sと呼ぶ)とすると、Ca/S=3では脱硫率は60%程度である。この報告でのCa系脱硫剤の有効利用率は20%であり、残り80%のCa成分はCaOまたはCaCO₃の状態でフライアッシュとともに排出・廃棄されている。このように従来の炉内脱硫法では一般にCa有効利用率が低く、湿式法のCa利用率95%以上に比べて大差があり、その改善が必要である。

この有効利用率を向上させるには、このフライアッシュ中の未反応脱硫剤を含む使用済み脱硫剤(本明細書で廃脱硫剤と呼ぶ)を炉内に循環投入し、SO₂の吸収に利用することが考え

される。

捕集された廃脱硫剤含有フライアッシュは、好ましくは、これを風力分級装置などで処理してフライアッシュ分をできるだけ分離除去した後、酸処理される。

つぎに、本発明の炉内同時脱硫脱硝方法を完成するに至った経緯について説明する。

炉内直接脱硫法は、湿式石灰石こう法などの湿式法に比べて極めて簡単な方式であり、一般には炭酸カルシウムまたは消石灰のようなCa系の吸収剤の微粉物を火炉内に直接投入することにより、脱硫が可能である。しかしその脱硫効率は低く、性能面で湿式法に比べて各段に劣っているため、実用段階には至っていない。

この脱硫効率を向上させる手段としては、

- I) 脱硫剤を炉内の最適温度領域に投入する、
- II) 脱硫剤と排ガスとの接触をよくするために、脱硫剤粉体を炉内で均一に分散する方法を工夫する、
- III) 脱硫剤によるSO₂ガスの吸収反応は固・

られる。

この再循環方式の最も典型的なものが循環流動床方式であり、文献によるとCa/S=1.5で脱硫率は90%であると言われている。この時のCa利用率は約60%であり、前述の従来炉内脱硫法のそれに比べて大巾に向上している。しかし、循環流動床方式では、排出灰量に対する内部循環量が100倍程度であると言われており、循環のための動力損失がかなり大きい。

以上記述したように、従来の炉内脱硫方式は、

- (イ) 90%以上の高脱硫率が得られないので、特に公害規制が他国より厳しい日本国内ではSO₂排出基準をクリアできない、
- (ロ) Caの有効利用率が極めて低いので、排出灰量が増大し、薬剤コストが高む、などの理由から、昭和40年代には国内でもかなり実施されていたものの、最近では欧米に比べてその規模は小さいようである。

本発明者らは、以上に記述した炉内脱硫法の

問題点を解決する手段として、前述のI)~III)の点に対する基本的な改善、廃脱硫剤の再循環の実施およびその廃脱硫剤の SO_2 吸収能力の改善、すなわち廃脱硫剤の活性化手法の検討、さらにはこれに平行して、炉内同時脱硫脱硝法について研究を行なった。

その結果、次のことが明らかになった。

- (1) 吸収剤の粒子径を小さくすると、脱硫率が向上する。たとえば炭酸カルシウム 3μ 以下の粉体による脱硫性能は、 $\text{Ca}/\text{S}=3$ で脱硫率90%である。
- (2) 廃脱硫剤を循環再使用すれば、再脱硫が起こる。たとえば、廃脱硫剤中の未反応の有効 Ca 基準で、 $\text{Ca}/\text{S}=3$ における脱硫率は67%程度あり、廃脱硫剤を多量に循環すればさらに高い脱硫率が得られる。しかし脱硫性能は上記(1)に及ばない。
- (3) 廃脱硫剤を活性化するには、酸(全ての酸が適用可能)を用い、未反応脱硫剤の一部をこの酸で中和処理する。そして処理廃脱硫剤を炉

炉内温度は、放散熱量を調整することにより、最適温度に保持した。脱硝試験時は微粉炭供給量を制限し、温度を脱硝最適温度に調整した。なおこの時の NO_x 発生値は $190\sim 210\text{ppm}$ であった。

供試脱硫剤としては、 3μ 以下の微粉炭酸カルシウムを用いた。廃脱硫剤の活性化剤としては、塩酸ガス、酢酸、塩素ガス、臭素ガスなどを用いた。脱硝剤としては、液化アンモニアまたは粉体尿素を用いた。試験時の総発生排ガス量は $100\sim 120\text{Nm}^3/\text{時}$ であり、脱硫剤および廃脱硫剤の炉内分散には空気噴霧方式を採用した。

(1) 試験1

炭酸カルシウムを $\text{Ca}/\text{S}=1\sim 3$ の範囲で段階的に増量して、 SO_2 の吸収能力を調べた。

この試験では、前述のI)~III)の点について改善を検討した。この試験結果の一例を第1図に曲線(A)として示す。この脱硫性能は $\text{Ca}/\text{S}=3$ で脱硫率90%であり、EPA報告の

内の高温場に投入すると、高温場における Ca 塩の分解反応により、廃脱硫剤の SO_2 吸収能力が $\text{Ca}/\text{S}=3$ で脱硫率90%を上回る。

(4) 上記(3)の中和処理後、炉内にアンモニアを添加することにより、炉内で脱硫と同時に脱硝も起こる。たとえばアンモニアの添加量を NH_3 (モル)/ (モル) = 3にすると、脱硝率は70%である。この場合、予め NO_x 抑制燃焼を行なわせ、 NO_x 濃度を 200ppm 程度に抑制した排ガスに本発明の方式を適用すると、 NO_x 濃度が 60ppm にまで低減可能となる。

以上の結果は、本発明者らの実施した炉内脱硫脱硝試験により得られた。

[実施例]

以下、本発明の実施例を示す。

試験装置として、微粉炭燃焼量 10kg/h 規模で炉容積約 0.38m^3 の試験炉を用いた。

供試微粉炭としては、 200 メッシュ以下の大同炭を用いた。排ガス中の SO_2 濃度は、液化 SO_2 の添加により 800ppm に調整した。

性能をはるかに上回っており、炉内脱硫法の実用化の可能性が大きいことが明らかとなった。

(2) 試験2

廃脱硫剤の脱硫性能について調べた。

廃脱硫剤に含まれる CaSO_4 を除いた廃脱硫剤を有効 Ca 基準の $\text{Ca}/\text{S}=1\sim 4$ の範囲で段階的に増量し、 SO_2 ガスの吸収能力を調べた。その結果を第2図中に曲線(B)として示す。その脱硫性能は $\text{Ca}/\text{S}=3$ で脱硫率68%である。この結果によって、新規脱硫剤の性能には及ばないものの、廃脱硫剤を大量投入すれば、さらに高い脱硫率が得られることが明らかになった。

(3) 試験3

試験2で用いた廃脱硫剤に塩化水素ガス、酢酸蒸気、塩素ガス、臭素ガスなどをそれぞれ単独に添加、各廃脱硫剤についてその脱硫性能を調べた。その結果、廃脱硫剤中の CaO (CaCO_3 も含む)と酸の中和度合によって脱硫率が大幅に変化することがわかった。その一例と

して塩化水素ガスを用いた場合について、有効CaO量の10%中和時の廃脱硫剤の脱硫性能とCa/Sとの関係を第1図中に曲線(C)と示す。曲線(C)から、Ca/S=3で脱硫率90%以上が得られ、酸処理廃脱硫剤は上記の中和法により活性化されており、新規脱硫剤の性能を上回る脱硫性能を示すことが明らかになった。

(4) 試験4

試験3において塩化水素ガスの添加で活性化された廃脱硫剤にさらにアンモニアガスを添加した。

この試験では、微粉炭供給量を制限し、かつ廃脱硫剤の吹き込み位置の温度を900℃に調整した。この時発生したNO_xは200ppmであり、アンモニアの添加量をアンモニアとこのNOとの比、すなわちNH₃/NOの比=1~5の範囲で段階的に増量し、その脱硝性能を調べた。その結果を第2図に示す。同図からわかるように、NH₃/NO=3以上ではNO_x除

去率は70%と一定であった。

また粉状の尿素を使用する場合は、NH₃/NOの比がアンモニアの2倍程度になるように尿素を投入すると、脱硝性能はアンモニアの場合と同じとなり、アンモニア添加に比べて性能がやや劣った。しかしSO₂の除去率は増大し、尿素は脱硫にも効果があった。

[適用例]

上記各試験の結果から、本発明による方法を微粉炭供給量1800kg/h(乾燥ベース)のボイラ試験プラントに適用した。

第3図に本発明によるプロセスフローを示す。同図のフローシートにおいて、微粉炭を試験ボイラ(1)の低NO_x燃焼装置(3)で燃焼させる。タンク(11)内に蓄えられた脱硫剤は定量フィーダ(12)により供給ラインへ送り出され、空気輸送によってノズル(2)より炉内に噴射される。炉内では脱硫反応が起こり、排ガス中のSO₂濃度はCa供給量に見あった分だけ下がる。しかし、炉内においてはCaの有効利用率が35

%に達していない。この廃脱硫剤と微粉炭のフライアッシュは混合しながら、ヒータ(4)ついでエアーヒータ(7)を通り、集塵装置(8)に至る。ここで廃脱硫剤を含むフライアッシュが捕集され、一方排ガスは誘引ファン(9)を通過して煙突(10)より系外へ排出される。エアーヒータ(7)および集塵装置(8)から出た捕集アッシュは、灰貯槽(13)へ空気輸送されてここに蓄えられ、輸送後の空気はバグフィルタ(14)を経て系外へ排出される。廃脱硫剤を含むフライアッシュは同槽(13)から一部排出され、定量フィーダ(15)によって循環ライン(16)へ送り出され、煙道(6)まで空気輸送されて、ノズル(5)により煙道(6)内に噴射される。循環ライン(16)には塩化水素ガスが供給され、廃脱硫剤の一部を中和する。この中和された廃脱硫剤は循環ライン(16)内で十分に活性化反応を完結する。活性化廃脱硫剤含有アッシュの噴射ノズル(5)の直前で循環ライン(16)にアンモニアが添加される。この方式により活性化処理を施した廃脱硫剤は、

煙道(6)からエアーヒータ(7)の上部付近までの間で再脱硫反応を起こし、脱硝反応も併発する。こうして脱硫・脱硝が同時に達成せられる。このプロセスにおける各部の代表的な使用を以下に示す。

(以下余白)

I 石灰燃焼

要目	数量	単位	備考
炭種	大同炭	-	
微粉炭燃焼量	1800	kg/h	乾燥ベース (灰9.3%)
SO ₂ 濃度	800	ppm	液化SO ₂ 添加調整
NO _x 濃度	200	ppm	NO _x 抑制燃焼後
燃焼排ガス量	約17000	Nm ³ /h	乾燥ベース

II 脱硫剤

種類	炭酸カルシウム	-	平均粒径3μ以下
供給量	122	kg/h	
Ca/S当量比	2.0	-	

III 脱脱硫剤を含むフライアッシュ

灰の循環量	排出灰量の1~1.5倍
-------	-------------

IV 塩化水素ガス

種類	塩化水素	-	工業用
添加量	4.8	kg/h	
CaCl ₂ 転換率	10	%	

V アンモニア

種類	アンモニアガス	-	工業用
添加量	7.7	kg/h	

VI 排ガス組成

SO ₂	50~80	ppm	
NO _x	50~60	ppm	
HCl	18以下	ppm	

VII 排出灰

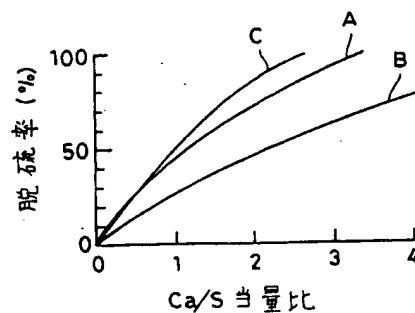
排出灰量	283	kg/h	乾燥ベース
組成	CaSO ₄	26.3	wt% Ca有効利用率45%
	CaO	11.9	
	CaCl ₂	2.5	
	灰分	59.3	

〔発明の効果〕

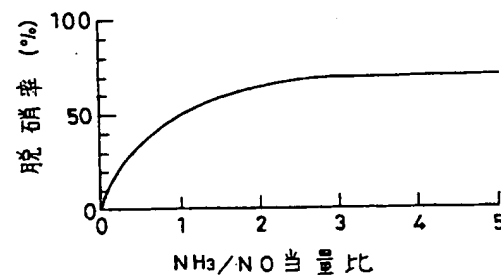
本発明の炉内同時脱硫脱硝方法によれば、排ガスから脱脱硫剤を含むフライアッシュを捕集し、この捕集アッシュに酸を添加することによって、脱脱硫剤中のCaOまたはCaCO₃の少なくとも一部の中和反応を経て、脱脱硫剤を活性化させ、得られた活性化脱脱硫剤含有フライアッシュにアンモニアまたは尿素ないしその化合物を添加し、こうして処理したフライアッシュを火炉または煙道内にするので、従来不可能であった低いCa/S当量比にて（すなわち新規脱硫剤の低い消費量にて）、90%以上という高い脱硫率を達成でき、さらに炉内同時脱硝についても70%以上という高い脱硝率を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

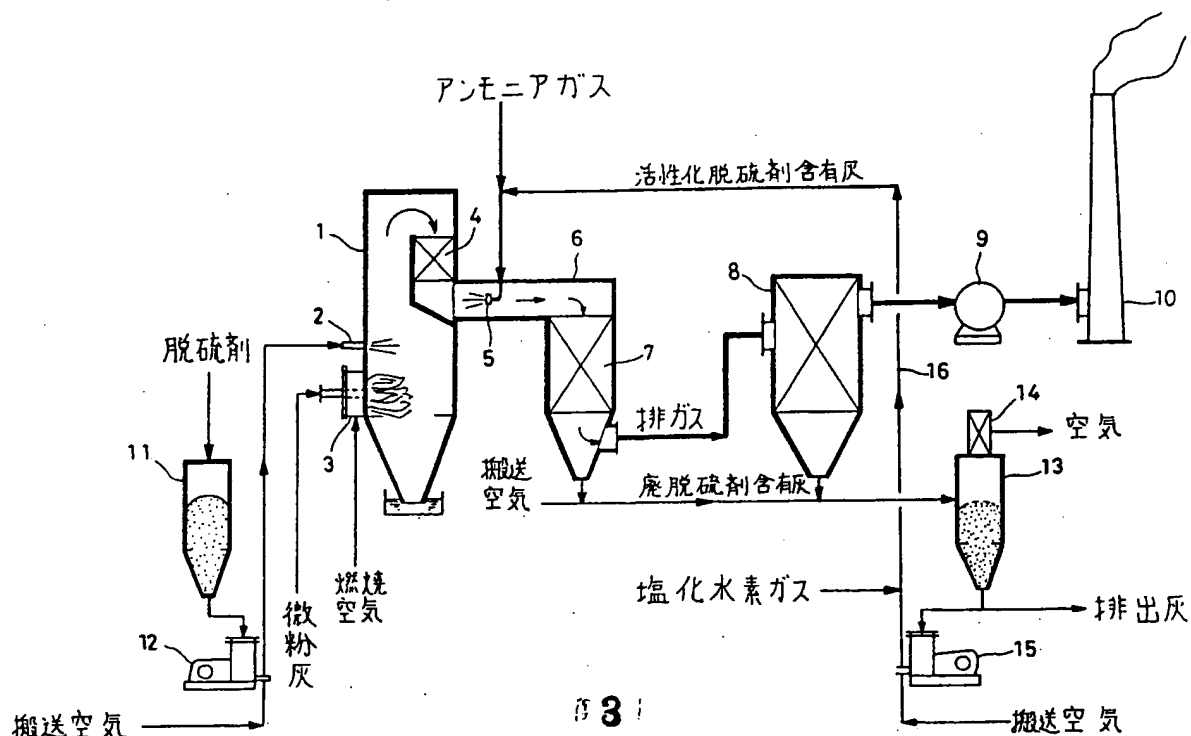
第1図はCa/S当量比と脱硫率の関係を示すグラフ、第2図はNH₃/NO当量比と脱硝率の関係を示すグラフ、第3図は本発明の実施例を示すフローシートである。



第1図



第2図



第 1 頁の続き

⑤Int. Cl.⁵

F 23 J 15/00

識別記号

C

庁内整理番号

7411-3K

⑦2 発 明 者 土 井

照之

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目6番14号 日立造船株式会社
社内

⑦2 発 明 者 川 鍋

輝彦

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目6番14号 日立造船株式会社
社内